



放射光分析を用いたガラス骨材の ASR 劣化抑制効果の評価

辛 軍青¹, 藤本 真世¹, 石井 豪¹, 宮島 朗¹, 朴 相俊²
1 株式会社 安部日鋼工業, 2 金城学院大学

キーワード：太陽光パネル, ガラス骨材, コンクリート, ASR, 劣化抑制

1. 測定実施日

2022年6月23日	BL8S2	(第2シフト)
2022年6月30日	BL6N1	(第2シフト)
2022年7月1日	BL8S3	(第2シフト)
2022年7月7日	BL8S1	(第2シフト)
2022年11月17日	BL6N1	(第2シフト)
2022年11月24日	BL8S1	(第1シフト)
2022年11月24日	BL8S3	(第2シフト)
2022年11月25日	BL8S2	(第2シフト)
合計	8	シフト

2. 概要

太陽光パネルの大量廃棄時代の到来を備え、また、カーボンニュートラルおよび自然環境保護などコンクリート産業が直面する課題を解決するために、太陽光パネル由来の廃ガラスをコンクリート材料として高度利用する技術の研究開発を行っている。

しかし、廃ガラスを細骨材として使用する場合、アルカリシリカ反応（略称 ASR）と呼ばれるコンクリートの劣化現象を引き起こす恐れがあるが、ASR の発生メカニズム、劣化抑制効果および持続性は不明であり、廃ガラス高度利用上に避けられない重要な技術課題である。そこで、従来の研究手法に加え、シンクロトン放射光による高精度の分析を行い、ASR の劣化状況および劣化抑制効果を総合的に評価することを試みた。

3. 背景と研究目的

1) 背景

国内の太陽光発電設備の設置は、再生可能エネルギー特別措置法が施行された 2012 年以降に急増してきた。しかし、2030 年代には、年間最大 80 万トンの太陽光パネルが寿命を迎え、大量に排出される見通しである。また、2020 年にカーボンニュートラル宣言が発表され、再生可能エネルギーに対する取り組みが加速され、太陽光発電設備の設置は今後も続くと予想され、将来にわたって使用済み太陽光パネルの産廃処理は避けられない重要な課題になっている。

使用済み太陽光パネル重量の約 7 割を占めるガラスについて、活用方法は定められていないのが現状である。国内のガラス産業では廃ガラス処理が間に合わず、産業廃棄物処分場の増設も厳しい中、他産業での廃ガラスの有効利用の検討は急務となっている。

一方、コンクリート材料の現状を見ると、川や山から採取できる良質な天然骨材資源が枯渇しており、供給が困難な地域も出ている。したがって、運搬による CO₂ 排出削減および自然環境保護の観点から、新しい代替材料の使用が求められている。

そこで本研究グループは、太陽光パネルの大量廃棄時代の到来を備え、また、カーボンニュートラルおよび自然環境保護などコンクリート産業が直面する課題を解決するために、太陽光パネル由来の

廃ガラスをコンクリート材料（セメント及び細骨材の代替材料）として高度利用する技術の研究開発を行っている。

しかし、天然骨材を代替するガラス骨材は成分の7割以上がシリカ（ SiO_2 ）であるため、アルカリシリカ反応（略称 ASR）による劣化対策の検討が必要である。現在、太陽光パネル由来のガラス骨材を対象とする研究がほとんど見当たらず、ASR 劣化抑制のメカニズム、抑制効果および持続性は不明であり、廃ガラス高度利用の技術的な壁となっているので、この問題の解決は重要な技術課題である。

2) 研究目的

ガラス骨材によるコンクリートの ASR 発生機構を解明すること、ならびに劣化抑制対策の効果を評価することを研究目的とした。

4. 実験内容

ガラス骨材、ガラス微粉末、高炉スラグ微粉末の組合せにより、JIS 試験方法を準じて計 12 種類のモルタル供試体を作成した。その後、ASR 劣化の促進環境条件や促進期間が異なる促進試験を行い、促進試験は ASTM 法、デンマーク法、JIS モルタルバー法の 3 種類であった。

促進試験開始前、途中段階または完成後に、モルタル供試体から試料を切り出した。試料は乾燥およびアセトンによる水和停止の処理後に、試験用粉末サンプルまたは棒状サンプルを加工し、あいちシンクロトロン光センターにて各種試験分析を実施した。Table 1 に、試験名および主な試験内容を示した。

Table 1. 試験名および主な試験内容

試験名	ビームライン名	試験内容
蛍光 XAFS 試験	BL6N1	ASR 反応物ゲルの化学状態の分析
XRD 試験	BL8S1	ASR 反応物の結晶構造の分析
X 線 CT 試験	BL8S2	モルタル中に発生する微細ひび割れの画像化と測定
小角散乱試験	BL8S3	モルタルの微細構造変化の分析

以上の試験結果は、別途で実施するモルタル供試体の長さ方向膨張率測定、外部ひび割れ観察結果と併せて、ASR の劣化状況および対策効果を総合的に評価した。

5. 結果および考察

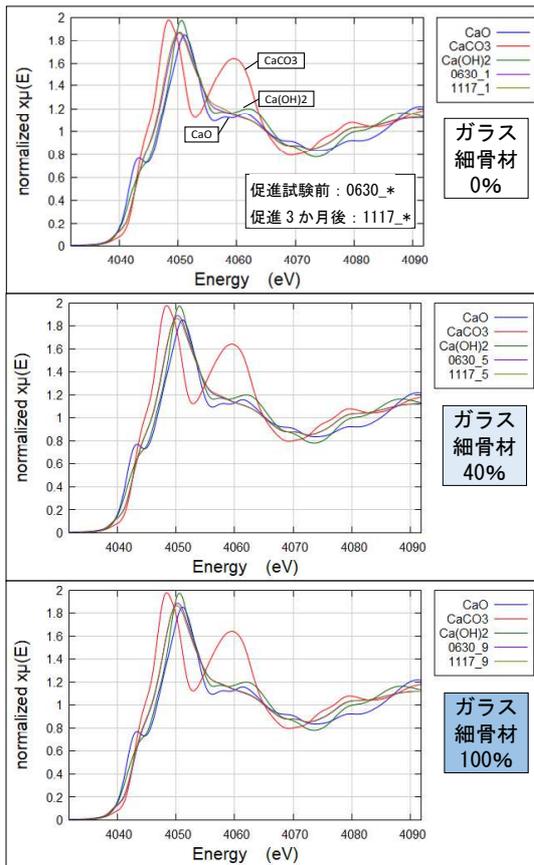
1) 蛍光 XAFS 試験による ASR 反応物の化学状態分析

モルタル供試体から試料を切り出し、粉末サンプルを調製して蛍光 XAFS 試験を実施した。

Fig.1 に、結合材種類に分類された (1) セメント 100%、(2) セメント 80%+ガラス微粉末 20% の蛍光 XAFS の測定例を示した。ガラス骨材の使用割合は 0%、40%、100% の三種類とし、各グラフではデンマーク法による ASR 促進試験前、促進試験 3 か月後に実施した 2 回のデータを示している。また、参考するため標準物質 CaO 、 CaCO_3 、 Ca(OH)_2 の測定値も表示している。そこで、ガラス骨材の使用割合または結合材種類を変化させたケースの比較結果では、4,055~4,065eV 区間において使用材料の相違によって発生したと見られる勾配差が確認できた。一方、ASR 促進試験前、促進試験 3 か月後のデータを比較するとまだ顕著な変化が確認できなかった。

なお、(3) セメント 60%+高炉スラグ微粉末 40%、(4) セメント 40%+ガラス微粉末 20%、高炉スラグ微粉末 40% のケースも実施しており、(1)、(2) と同様な傾向を示した。

(1) 結合材：セメント 100%



(2) 結合材：セメント 80%+ガラス微粉末 20%

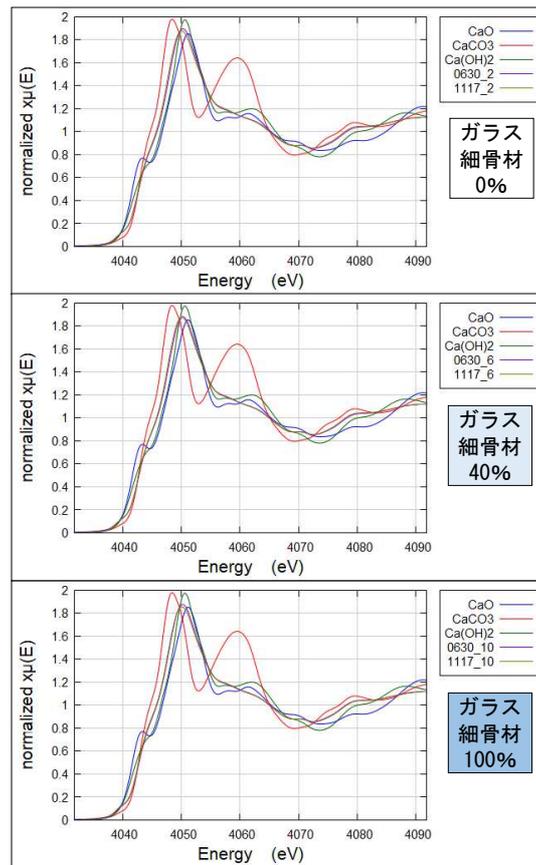


Fig.1 蛍光 XAFS の測定事例 (ASR 促進試験前、促進3か月後の比較)

2) XRD 試験による ASR 反応物の結晶構造の分析

デンマーク法による ASR 促進試験前、促進試験3か月後のモルタル供試体から試料を切り出し、粉末サンプルを調製して XRD 試験を実施した。Fig.2 に、結合材ではセメント 100%、ガラス骨材 100% の測定結果を促進試験前、促進試験3か月後に分けて示した。試験結果によると、促進試験3か月後に各種生成物が増えたことが確認され、この中には水和生成物および ASR 反応物が含まれており、今後はデンマーク法による ASR 促進試験の結果と合わせ、ASR 反応物のみを抽出し定量的に評価していく予定である。

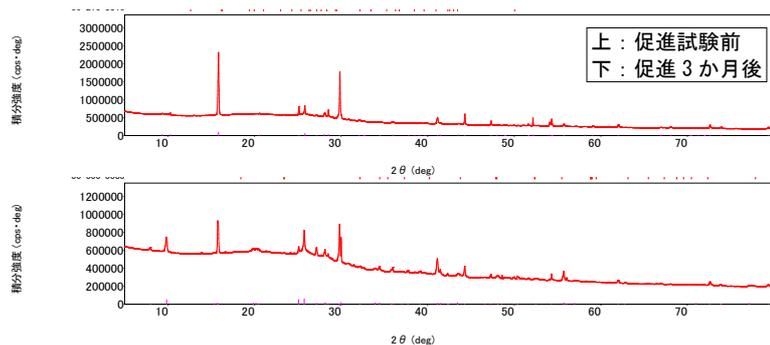


Fig.2 XRD 試験の測定事例 (ガラス骨材 100%)

3) X線 CT 画像による ASR による膨張ひび割れの観察

試験条件として、ASTM 法の ASR 促進試験後、およびデンマーク法の ASR 促進試験3か月後のモルタル供試体から 3mm×3mm×25mm の棒状サンプル (Fig.3) を切出し、ガラス微粉末、またはガラス骨材の有無をパラメーターとした、計3種類のサンプルを測定した。ここで、ASTM 法試験とは、材齢2日のモルタル供試体の基長測定後、温度 80°C、1N の NaOH 水溶液中に浸漬し、浸漬開始後一定期間内の膨張率を測定して ASR の有無、または進行具合を判定する方法である。また、デンマーク法

では、材齢 15 日後に、温度 50°C の NaCl 飽和溶液の環境条件で促進試験を行った。

Fig.4 に、画像測定結果の例を示した。ガラス骨材の周辺または骨材本体には、0.2mm 以下の微細ひび割れが発生したことが確認されている。これは、サンプルを切断した際に発生した機械ひび割れではないことを別途確認されたため、ASR による膨張ひび割れの可能性が高いと考えられる。また、骨材周辺および骨材内部において、水和生成物と異なる脆弱層が生成したことが確認され、この部分は ASR 反応リムの疑いがあるが、今後、さらに詳細な解析を進める予定である。



Fig.3 モルタルのサンプル

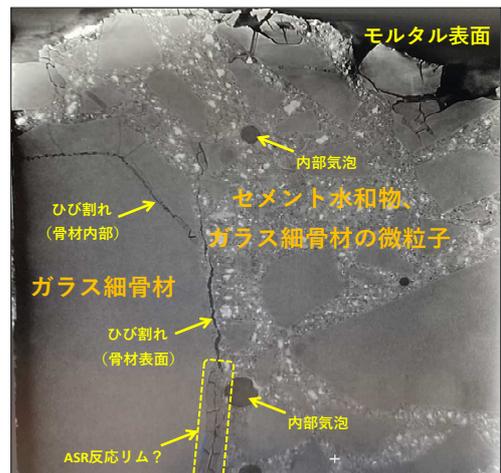


Fig.4 X線 CT 試験の測定事例 (ガラス骨材 100%)

4) 小角散乱試験によるモルタルの微細構造変化の分析

デンマーク法による ASR 促進試験前、促進試験 3 か月後のモルタル供試体内部から粉末状サンプルを調製し、試薬を含めて小角散乱試験を実施した。Fig.5 に、結合材はセメント 100% を使用したケースの試験結果を、ガラス細骨材 0%、40%、100% の別でまとめた。

まず、使用材料の相違により発生したと見られるピーク差および勾配差が確認できた。また、ASR 促進試験前後ではピークの差異が現れ、その違いは使用材料の相違に比べて顕著であった。さらに、ガラス細骨材 40% のケースでは、100% のケースより差異が大きく、ASR 反応がより進行した可能性がある。このガラス細骨材使用率と反応性が逆転した結果は、小角散乱試験のみで確認でき、反応物は化学状態や結晶構造が差異が小さくても凝集構造が異なる可能性が示唆された。なお、これらの結果は ASR を引き起こす骨材のペシマム現象に該当するかどうか、今後、さらなる分析を行っていく。

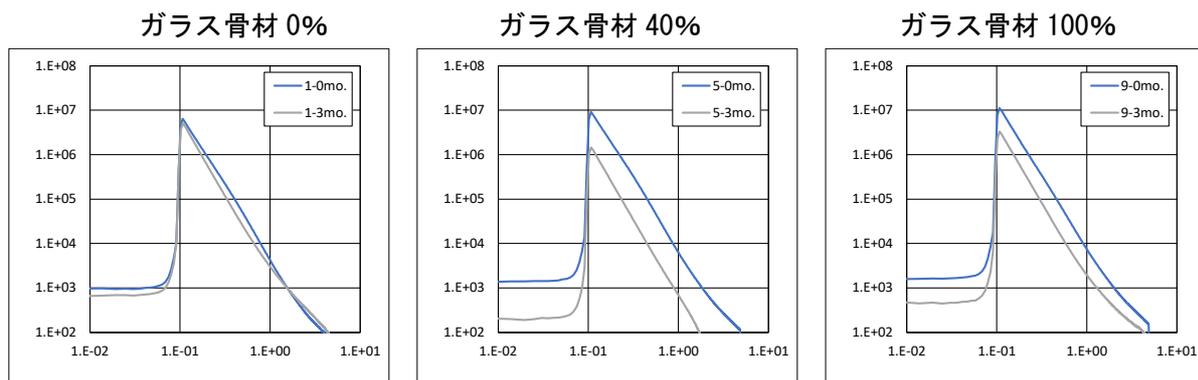


Fig.5 小角散乱試験の測定事例 (ASR 促進試験前、促進 3 か月後の比較)

6. 今後の課題

本研究に使用された一部のサンプルは、デンマーク法の ASR 促進試験 3 か月後のモルタル供試体から取り出したものであった。ASR の反応が事前予測より緩やかに進行したため、試験前後の差異が小さかった。現在、促進試験は継続的に行っており、今後は適切な時期に追加試験を行うなど、さらに詳細な分析を加えていく。